

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10060382
PUBLICATION DATE : 03-03-98

APPLICATION DATE : 21-08-96
APPLICATION NUMBER : 08219618

APPLICANT : SLIONTEC:KK;

INVENTOR : UCHIYAMA HIROSHI;

INT.CL. : C09J 4/02 C09J 7/02 C09J175/16 // C08F299/06

TITLE : PRESSURE-SENSITIVE URETHANE ADHESIVE COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pressure-sensitive urethane adhesive composition being nonproblematic in environmental pollution and safety, dispensing with previous heat treatment, freed from the restriction by a pot life, etc., and having improved general-purpose utility by adding two specified components to a composition so as to obtain a composition which can give a crosslinked product having pressure-sensitive adhesiveness.

SOLUTION: This composition is used for pressure-sensitive adhesive sheets, pressure-sensitive adhesive tapes, pressure-sensitive labels, etc., and comprises 100 pts.wt. at least one urethane (meth)acrylate oligomer (A) and 50-120 pts.wt. reactive diluent (B) being a methacryloyl-containing methacrylate type monofunctional reactive diluent and optionally (when crosslinked by irradiation with electron beams or ultraviolet rays) 3-5 pts.wt. photopolymerization initiator and about 3 pts.wt. photopolymerization accelerator. This can be used without using any common organic solvent and may be in a solventless state. Therefore, unlike a water-based emulsion type, it can dispense with a long drying oven, unlike a hot melt type, can dispense with heating of the coating fluid and, unlike a thermosetting urethane type, is freed from the restriction by a pot life and aging.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60382

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 4/02	J B T		C 0 9 J 4/02	J B T
7/02	J J U		7/02	J J U
175/16	J D K		175/16	J D K
// C 0 8 F 299/06	M R X		C 0 8 F 299/06	M R X

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-219618

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月21日

(71) 出願人 000194332

株式会社スリオンテック

神奈川県川崎市多摩区登戸3819番地

(72) 発明者 内山 博

神奈川県川崎市多摩区登戸3819番地 株式

会社スリオンテック内

(74) 代理人 弁理士 中村 純之助

(54) 【発明の名称】 ウレタン系感圧性接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】無溶剤型で、長い乾燥炉や塗工液の加熱前処理が不要で、ポットライフやエージングがなく、暗反応によってゲル化したり粘着特性が変化したりせず、かつ汎用性の高いウレタン系感圧性接着剤組成物を提供する。

【解決手段】ウレタン系感圧性接着剤組成物は少なくともウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーおよび反応性希釈剤とを、各々1種類以上含んでなる組成物であって、かつ反応性希釈剤はメタクリロイル基を有するメタクリレート系の反応性希釈剤であり、紫外線照射もしくは電子線照射によって架橋させることにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】感圧性接着シート、感圧性接着テープおよび感圧性接着ラベルなどに用いられる感圧性接着剤組成物において、該感圧性接着剤組成物は、少なくとも、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーおよび反応性希釈剤とを、各々1種類以上を含んでなる組成物であって、該組成物に電子線照射もしくは紫外線照射により架橋して得られる架橋体が感圧接着性を有することを特徴とするウレタン系感圧性接着剤組成物。

【請求項2】請求項1に記載の感圧性接着剤組成物において、反応性希釈剤は、メタクリロイル基を有するメタクリレート系の単官能反応性希釈剤であることを特徴とするウレタン系感圧性接着剤組成物。

【請求項3】請求項1または請求項2に記載の感圧性接着剤組成物において、紫外線照射で架橋する場合は光重合開始剤、もしくは光重合開始剤と光重合促進剤を含有することを特徴とするウレタン系感圧性接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感圧性接着シート、感圧性接着テープ、感圧性接着ラベルなどに用いられるウレタン系感圧性接着剤組成物に係り、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーとメタクリレート系の反応性希釈剤とを含んでなる組成物を、電子線照射もしくは紫外線照射で硬化させることにより、感圧性接着性を発現し、無溶剤塗工が可能であり、かつ塗工液の取り扱いが簡便で、汎用性の高いウレタン系感圧性接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機溶剤の使用による環境汚染や作業上の人体への影響、また安全性などに関する問題から無溶剤化が望まれている。この無溶剤化は、感圧性接着シート、感圧性接着テープ、感圧性接着ラベルなどの感圧性接着製品の製造分野においても同様に望まれている。感圧性接着製品の無溶剤化の方法としては、水系エマルジョン型、ホットメルト型、熱硬化型、電子線硬化型や紫外線硬化型、あるいはその他の放射線による硬化型などが用いられている。しかし、水系エマルジョン型は乾燥工程で長い乾燥炉が必要であり、多量の熱エネルギーを必要とする。また、ホットメルト型は感圧性接着剤の軟化点がおよそ80～120℃であるため、塗工するには感圧性接着剤を高温に加熱する必要がある、これも多量の熱エネルギーを必要とするものである。また、熱硬化型は、主剤に液状ポリオールオリゴマーを、硬化剤にポリイソシアネートモノマーもしくは液状ポリイソシアネートオリゴマーを使用し、主剤と硬化剤とを反応させて得られるウレタン系感圧性接着剤組成物が用いられている。これは、イソシアネート化合物を使用するために、主剤と硬化剤との混合後すぐに反応が始まることから、塗工液のポットライフが短く、塗工に時間的制限

を受ける。また、ポットライフが数時間、あるいはそれ以下のように特に短い場合には、通常、塗工機の他に、主剤と硬化剤とを混ぜて、塗工液を塗工機に供給するための混合吐出機を別途必要とする。さらに、塗工後は、主剤と硬化剤との反応を促進し、目的とする粘着特性を発現させるために、一定の温度下でのエージングを必要とする。エージングは、おおよそ数時間から数日間もかかる。電子線硬化型や紫外線硬化型、あるいはその他の放射線による硬化型組成物を用いて感圧性接着剤を得る方法は、無溶剤化の他に、水系エマルジョン型のように長い乾燥炉を必要としないこと、ホットメルト型のような塗工液の加熱の必要性がないこと、熱硬化型ウレタン系感圧性接着剤のようなポットライフによる制限やエージングが必要でないことから、上記のような問題点がなく、硬化方法が電子線や紫外線、あるいはγ線のような放射線を照射するだけの簡便な方法であるために近年脚光を浴びている。電子線硬化型や紫外線硬化型、あるいはその他の放射線による硬化型を用いて感圧性接着剤を得る従来技術は、いくつかの方法が特許公報において開示されている。まず、特開昭61-207476号公報、特開昭63-196680号公報、特開平2-199184号公報などには、チオール系の連鎖移動剤を用いて硬化が起こり過ぎるのを防止し、分子量が大きくなり過ぎないように制御して粘着力やタックなどの感圧接着性を発現させる方法が提案されている。しかしながら、この方法はチオールとアクリロイル基が暗反応を起こすため、塗工液が保存中にゲル化したり、硬化後の感圧性接着剤の粘着特性が変化するという問題がある。また、特開昭63-218359号公報、特開平4-183770号公報、特開平5-43636号公報に開示されている方法は、いずれもウレタン系の感圧性接着剤に関するものであり、各々以下に示す特徴がある。まず、特開昭63-218359号公報は、紫外線硬化型特殊ポリウレタン樹脂を紫外線照射で硬化させる際、完全に硬化する直前の状態に保持することにより感圧性接着剤を得る方法である。しかしながら、この方法は完全に硬化する直前の状態になるように製造条件を恒常的に維持することは困難であるという問題がある。また、特開平4-183770号公報は、主鎖に水添ポリブタジエン骨格を有するポリオールを多官能性化合物を用いて高分子量化させて、高分子量化水添ポリブタジエンポリオールを得、該高分子量化水添ポリブタジエンポリオールに残存する水酸基に対して、25～100モル%の（メタ）アクリロイル基を導入してウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーにし、該ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーおよび単官能（メタ）アクリレートとを含有してなる組成物を、放射線硬化させることにより感圧性接着剤を得る方法である。しかしながら、この方法は、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを新規に合成する必要があるため汎用性が低く、また単官能（メ

タ) アクリレートは、塗工するのに適切な粘度に調整するための単なる希釈剤として使用されており、感圧接着性の発現に寄与させようとするものではない。また、特開平5-43636号公報は、炭素数36~44のダイマー酸と、炭素数4以上のジオールより得られるポリエステルジオールを成分とするウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーと、該オリゴマーと共重合可能なビニル系モノマーからなる組成物を主に電子線硬化により感圧性接着剤化する方法である。しかしながら、この方法もウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを新規に合成する必要があるために汎用性が低い。また、この感圧性接着剤の感圧接着性の発現はダイマー酸の化学構造が寄与したものである。すなわち、本発明のメタクリレート系反応性希釈剤そのものを感圧接着性の発現に直接寄与させようとする方法とは異なるものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、従来の技術において、水系エマルジョン型のような長い乾燥炉が必要で多量の熱エネルギーを必要とするもの、またホットメルト型のような塗工液の加熱を必要とするもの、また熱硬化型ウレタン系感圧性接着剤のようなポットライフによる制限を受けるものやエージングを必要とするもの、また電子線硬化型や紫外線硬化型、あるいはその他の放射線による硬化型では、暗反応によって感圧性接着剤塗工液がゲル化したり、硬化後の感圧性接着剤皮膜の粘着特性が変化したりするもの、および汎用性が低いなどの問題があった。本発明の目的は、上記従来技術における問題点を解決するものであって、感圧性接着剤を取り扱う際の有機溶剤の使用による環境汚染や作業上の人体への影響、また安全性などに関する問題を無溶剤化によって解決し、長い乾燥炉や塗工液の加熱前処理が不要で、ポットライフやエージングが無く、暗反応によってゲル化したり粘着特性が変化したりせず、しかも汎用性の高いウレタン系感圧性接着剤組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記本発明の目的を達成するために、本発明は特許請求の範囲に記載のような構成とするものである。すなわち、本発明は請求項1に記載のように、感圧性接着シート、感圧性接着テープおよび感圧性接着ラベルなどに用いられる感圧性接着剤組成物において、該感圧性接着剤組成物は、少なくとも、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーおよび反応性希釈剤とを、各々1種類以上を含んでなる組成物であって、該組成物に電子線照射もしくは紫外線照射により架橋して得られる架橋体が感圧接着性を有するウレタン系感圧性接着剤組成物とするものである。また、本発明は請求項2に記載のように、請求項1に記載の感圧性接着剤組成物において、反応性希釈剤は、メタクリロイル基を有するメタクリレート系の単官能反応性希釈剤である

ウレタン系感圧性接着剤組成物とするものである。また、本発明は請求項3に記載のように、請求項1または請求項2に記載の感圧性接着剤組成物において、紫外線照射で架橋する場合は光重合開始剤、もしくは光重合開始剤と光重合促進剤を含有するウレタン系感圧性接着剤組成物とするものである。本発明者は鋭意検討を重ねた結果、感圧性接着シート、感圧性接着テープ、感圧性接着ラベル等に用いられる感圧性接着剤組成物において、感圧性接着剤組成物が少なくともウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(A)および反応性希釈剤(B)とを、各々1種類以上含んでなる組成物を、電子線照射もしくは紫外線照射により架橋して得られる感圧性接着剤組成物であり、かつ上記反応性希釈剤がメタクリロイル基を有するメタクリレート系の反応性希釈剤であり、かつ紫外線照射で架橋する場合は光重合開始剤(C)を含有し、かつ上記(A)と(B)とからなる架橋体が感圧接着性を有するウレタン系感圧性接着剤組成物を用いることにより、上記本発明の課題を解決することができることを見出したものである。本発明において、(メタ)アクリレートとは、アクリレートもしくはメタクリレートを意味する。また、本発明の反応性希釈剤はトルエンなどの一般的な有機溶剤と区別して扱う。すなわち、本発明における有機溶剤とは反応性希釈剤を除いたものを指し、そして無溶剤であることは、上記のようなトルエンなどの一般的な有機溶剤を使用していないことを意味する。また、反応性希釈剤は、メタクリロイル基を有するメタクリレート系の反応性希釈剤であるが、メタクリレートの反応速度を向上させる目的で意識的にアクリレート系の反応性希釈剤を含ませるといった通常的手法を適用することが可能である。さらに、必要に応じて重合禁止剤、光重合促進剤または老化防止剤などの添加剤を加えてもよい。本発明に用いられるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとメタクリレート系の反応性希釈剤およびアクリレート系の反応性希釈剤、および光重合開始剤や、その他の添加剤には、いずれも市販されている汎用品を使用することができるので、本発明のウレタン系感圧性接着剤組成物は極めて汎用性に優れている。本発明のウレタン系感圧性接着剤組成物は、請求項1、請求項2または請求項3に記載のように、感圧性接着剤組成物は、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーおよび反応性希釈剤を用いるものであって、通常の有機溶剤を用いる必要がなく無溶剤で使用することができる。また、水系エマルジョン型のような長い乾燥炉が不要であり、ホットメルト型のような塗工液の加熱の必要がなく、熱硬化型ウレタン系感圧性接着剤のようなポットライフによる制限を受けたり、エージングを必要としない。その理由は、本発明のウレタン系感圧性接着剤組成物の硬化方法は電子線あるいは紫外線を照射するだけの簡便な方法であること、感圧性接着剤硬化前の塗工液は加熱などの前処理なしに塗工できること、さらに感圧性

接着剤の硬化前の塗工液は重合禁止剤の添加や、暗所保存などの簡便な方法で良好な保存安定性が得られる効果がある。また、本発明のウレタン系感圧性接着剤は、暗反応によるゲル化や粘着特性の変化が生じない効果がある。これは本発明のウレタン系感圧性接着剤組成物が感圧接着性の発現に、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとメタクリレート系反応性希釈剤との反応物を用いているためであると考えられる。本発明のウレタン系感圧性接着剤組成物は、電子線硬化あるいは紫外線硬化で感圧接着性を発現するのは、以下の作用によるものと考えられる。まず、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを硬化させたポリウレタンが感圧性接着剤になり得ることは、よく知られている。ただし、単にウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを硬化させるのではなく、例えば、上記従来の技術で示したような工夫が必要であり、本発明のウレタン系感圧性接着剤組成物においては、次に示すような工夫がなされている。まず、分子量が大きくなり過ぎないように制御することによって、粘着力やタックを発現させていることが挙げられる。すなわち、本発明におけるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとメタクリレート系反応性希釈剤との反応を考えた場合、メタクリロイル基はアクリロイル基と比べ比較的反応速度が遅く、架橋反応が進み難いことから、分子量が大きくなり過ぎないようにする性能を持ち、そのため粘着力やタックが発現する。このとき、一つのメタクリロイル基を有するメタクリレート系の単官能反応性希釈剤を用いた場合には、粘着力やタックがより発現しやすくなる。これは、単官能反応性希釈剤を用いることによって、硬化物が線状高分子に、より近くなることが原因しているものと思われる。次に、感圧性接着剤に必要な適度の凝集力が得られることが挙げられる。本発明のウレタン系感圧性接着剤は、上記のような分子量が大きくなり過ぎないように調整することが特徴である

が、これは感圧性接着剤の凝集力を小さくする影響を持つ。それにもかかわらず、本発明のウレタン系感圧性接着剤は良好な凝集力を示す。これは通常、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、反応性希釈剤の添加によって硬化後の凝集力が向上することがよく知られており、この反応性希釈剤の凝集力の向上が本発明の感圧性接着剤に寄与しているものと考えられる。したがって、本発明のウレタン系感圧性接着剤組成物は保持力にも優れている。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施の形態中の“部”は重量部を示す。

〈実施の形態1〉表1に示す材料を用いて、表2に示すように、5種類の配合液(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)を調製し、各々の配合液を、厚さ38 μ mのPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム上に、ドクターブレードを用いて塗工層厚さ50 μ m~60 μ mになるように塗工した。続いて、高圧水銀ランプ(ランプ出力120W/cm)を用いて、照射距離20cm、窒素ガス雰囲気下で、紫外線照射して硬化させ、ウレタン系感圧性接着シートを得た。なお、紫外線の照射は硬化が充分進行するまで行い、その確認は、赤外線分光光度法で行った。作製した感圧性接着シートの特性について、JIS Z 0237(粘着テープ・粘着シート試験方法)にしたがって180度引き剥がし粘着力、傾斜式ボールタック(傾斜角30度)および保持力を測定した結果、表3に示すように、良好な感圧接着性を発現していることが確認された。

【0006】

【表1】

表1

材料	商品名	メーカー
ウレタン (メタ) アクリレート	UV-3000B	日本合成化学工業
	UV-6100B	日本合成化学工業
	U-340AX	新中村化学工業
反応性希釈剤	SR-324 (ステアリルメタクリレート)	日本化薬
	NKエステルM-20G (メトキシジエチレングリコール メタクリレート)	新中村化学工業
	NKエステルM-90G (メトキシポリエチレングリコール #400メタクリレート)	新中村化学工業
	SR-205 (トリエチレングリコール ジメタクリレート)	日本化薬
光重合開始剤	イルガキュア184	チバガイギー
	ダロキュア1173	チバガイギー
	KAYACURE DETX-S	日本化薬
光重合促進剤	KAYACURE DMBI	日本化薬

【0007】

【表2】

表2

商品名 〔(注) 表1 参照〕	配合 (重量部)				
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
UV-3000B	100	100			
UV-6100B			100	50	
U-340AX				50	100
R-324	80			35	
NKエステルM-20G			90	45	
NKエステルM-90G		120			
SR-205					50
イルガキュア184	5	5		5	
ダロキュア1173			5		
KAYACURE DETX-S					3
KAYACURE DMBI					3

【0008】

【表3】

表3

試験シート 〔(注)表2参照〕	粘着力 (N/cm)	タック	保持力 (mm)
配合1-1使用の感圧性接着シート	1.98	6	0.0
配合1-2使用の感圧性接着シート	2.59	6	0.0
配合1-3使用の感圧性接着シート	2.73	7	0.0
配合1-4使用の感圧性接着シート	2.32	7	0.0
配合1-5使用の感圧性接着シート	1.66	5	0.0

【0009】〈実施の形態2〉表2に示した配合のうち、光重合開始剤と光重合促進剤を除いた配合液を調製し、厚さ38 μ mのPETフィルム上に、ドクターレードを用いて塗工層厚さ50 μ m～60 μ mになるように塗工した。続いて、リニアフィラメント型の電子線照射装置を用いて、加速電圧200kV、加速電流10mA、窒素ガス雰囲気下で電子線照射して硬化させ、ウレタン系感圧性接着シートを得た。なお、電子線の照射は硬化が十分に進行するまで行い、その確認は赤外線分光

光度法で行った。作製した感圧性接着シートの特性について、JIS Z 0237(粘着テープ・粘着シート試験方法)にしたがって、180度引き剥がし粘着力、傾斜式ボールタック(傾斜角30度)および保持力を測定した結果、表4に示すように、良好な感圧接着性を発現していることが確認された。

【0010】

【表4】

表4

試験シート〔表2の配合において 重合開始剤、重合促進剤を除く〕	粘着力 (N/cm)	タック	保持力 (mm)
配合1-1対応の感圧性接着シート	2.11	6	0.0
配合1-2対応の感圧性接着シート	2.47	7	0.0
配合1-3対応の感圧性接着シート	2.59	7	0.0
配合1-4対応の感圧性接着シート	2.44	6	0.0
配合1-5対応の感圧性接着シート	1.76	5	0.0

【0011】〈比較例1〉表5に示すように、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーのみを硬化させる配合を行い、配合液5-1と5-2については紫外線で、配合液5-3については電子線で、各々実施の形態1および実施の形態2と同様にして、塗工・硬化させて試験シートを作製した。さらに、粘着力、タック、保持力につ

いても、上記実施の形態と同様にして行った結果を、表6に示す。表から明らかなように、保持力は優れているが、粘着力・タック共に低く、ポリウレタン膜が通常示するような極微感圧接着性の皮膜のままであった。

【0012】

【表5】

表5

商品名 〔(注)表1参照〕	配合(重量部)			材料
	5-1	5-2	5-3	
UV-3000B	100			ウレタン (メタ) アクリレート
UV-6100B		100		
U-340AX			100	光重合 開始剤
イルガキュア184	3			
ダロキュア1173		3		

【0013】

【表6】

表 6

試験シート 〔（注）表5参照〕	粘着力 (N/cm)	タック	保持力 (mm)
配合5-1使用のシート	0.24	<2	0.0
配合5-2使用のシート	0.14	<2	0.0
配合5-3使用のシート	0.10	<2	0.0

【0014】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のウレタン系感圧性接着剤組成物は、少なくともウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーおよび反応性希釈剤とを、各々1種類以上含有させた組成物であって、かつ反応性希釈剤は、メタクリロイル基を有するメタクリレート系の反応性希釈剤よりなり、紫外線照射もしくは電子線照射によって架橋させることにより、容易にウレタン系感圧性接着剤を得ることができる。そして、本発明のウレタン

系感圧性接着剤組成物は、無溶剤型で、水系エマルジョン型のような長い乾燥炉が不要であり、ホットメルト型のような塗工液の加熱が不要であり、熱硬化型ウレタン系感圧性接着剤のようなポットライフによる制限を受けず、エージングが不要で、暗反応によって感圧性接着剤塗工液がゲル化したり、硬化後の感圧性接着剤皮膜の粘着特性が変化したりせず、また市販の材料をそのまま使用できるため汎用性が高いという効果がある。

THIS PAGE BLANK (USPTO)